Über die

Einwirkung von Thionylanilin

auf die

drei isomeren Xylylendiamine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Ernst August Franz Düring

aus Magdeburg.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seinem Vater,

dem kgl. Geheimen Regierungsrat A. Düring

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0011

Einleitung.

Nachdem es A. Michaelis[1] gelungen war, das schon von Persoz[2] aus Phosphorpentachlorid und Schwefeldioxyd dargestellte Thionylchlorid leichter und reiner durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf zweifach Chlorschwefel, gemäss der Formel:

$$SCl_2 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2$$

darzustellen, fand es, ähnlich dem Carbonylchlorid $COCl_2$, in neuerer Zeit grössere Anwendung bei der Synthese organischer Verbindungen, wenn es galt, die Thionylgruppe SO, ähnlich der Carbonylgruppe CO, in organische Verbindungen einzuführen.

So gelang es den sorgfältigen und umfangreichen Arbeiten von A. Michaelis und seinen Schülern, die organische Chemie mit neuen Klassen schwefelhaltiger Körper zu bereichern[3].

Besonders reaktionsfähig dem Thionylchlorid gegenüber zeigten sich hierbei die primären Amine.

Die aliphatischen primären Amine setzten sich in ätherischer Lösung mit Thionylchlorid glatt um nach der allgemeinen Gleichung:

$$3\,Ak^4 . NH_2 + SOCl_2 = AkN : SO + 2\,AkNH_3Cl.$$

[1] Annal. 170, 1.

[2] Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 28, 86.

[3] Ausführliche Übersicht: Annal. 274, 173—236

[4] Ak = 1 Fettalkyl.

Ähnlich wirkte auch das Thionylanilin $C_6H_5N:SO$:

$$Ak.NH_2 + C_6H_5N:SO = AkN:SO + C_6H_5NH_2.$$

So entstanden die aliphatischen Thionylamine, unzersetzt siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, die schon von Wasser in Schwefeldioxyd und Amin zersetzt wurden.

Auch die aromatischen primären Amine (und ihre salzsauren Salze) setzten sich leicht mit Thionylchlorid um, z. B. salzsaures Anilin nach der Formel:

$$C_6H_5NH_3Cl + SOCl_2 = C_6H_5N:SO + 3\,HCl.$$

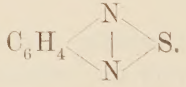
Das Thionylchlorid wurde, mit Benzol verdünnt, zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt; unverdünnt entstanden blaue, schwer lösliche Farbstoffe.

Die aromatischen Thionylamine bildeten unzersetzt destillirbare gelbliche Flüssigkeiten, gegenüber Wasser um so beständiger, je mehr Methylgruppen das aromatische Radikal besass.

Bei den Phenylendiaminen gaben die m- und p-Verbindungen schon beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Thionylchlorid Thionylamine von der Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} N:SO \\ N:SO. \end{cases}$$

Bei dem o-Diamin trat Ringbildung ein; es entstand sowohl mit Thionylchlorid, als auch mit Thionylanilin das Piazthiol[1]:



Ganz andere Resultate erhielten jedoch Michaelis und Storbeck[2] beim Benzylamin, welches den Übergang von aliphatischen zu aromatischen Aminen bildet.

Hier entstand kein Thionylbenzylamin, sondern Benzaldehyd neben einer nicht isolirbaren schwefelhaltigen Ver-

[1] Hinsberg, Ber. 22, 2899.

[2] Storbeck, Inaug.-Dissert., Rostock 1893.

bindung NHS, die mit Wasser in polythionsaure Ammoniumsalze und Schwefel zerfiel.

Die Reaktion verlief sowohl mit $SOCl_2$ als mit $C_6H_5N:SO$ und zwar gemäss folgenden Gleichungen:

$$3\ C_6H_5CH_2NH_2 + SOCl_2 = NHS + C_6H_5COH + C_6H_5CH_2NH_3Cl$$

und

$$C_6H_5CH_2NH_2 + C_6H_5N:SO = C_6H_5COH + C_6H_5NH_2 + NHS.$$

A. Michaelis[1] wies später nach, dass diese schwefelhaltige Verbindung NHS mit Wasser wenig thioschwefelsaures und viel trithionsaures Ammonium bildet und fasste letztere Salze als Zersetzungsprodukte wasserärmerer Verbindungen, der Ammoniumsalze von Amidosäuren, auf, so zwar, dass

$$(NH_4)_2S_2O_3 \text{ aus } SO_2\begin{cases}SNH_4\\NH_2\end{cases}$$

und

$$(NH_4)_2S_3O_6 \text{ aus } S\begin{cases}SO_2ONH_4\\SO_2NH_2\end{cases}$$

durch Wasseraufnahme entstanden gedacht wurde.

Hiernach gestaltete sich die Einwirkung von Thionylanilin auf Benzylamin nach folgenden zwei Formeln:

$$2\ C_6H_5CH_2NH_2 + 2\ C_6H_5N:SO =$$

$$2\ C_6H_5N:CHC_6H_5 + SO_2\begin{cases}SNH_4\\NH_2\end{cases}$$

mit Wasser: Anilin, Benzaldehyd, thioschwefelsaures Ammonium

und

$$5\ C_6H_5CH_2NH_2 + 5\ C_6H_5N:SO =$$

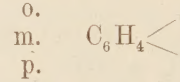
$$5\ C_6H_5CH:NC_6H_5 + 3\ NH_3 + S\begin{cases}SO_2NH_2\\SO_2ONH_4\end{cases} + 3\ S$$

mit Wasser: Benzaldehyd, Anilin, trithionsaures Ammonium.

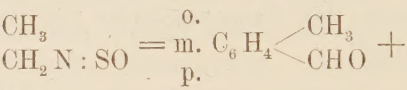
[1] Ber. 26, 2162.

Linow[1] studirte die Einwirkung der höheren Homologen des Benzylamins und kam zu ähnlichen Resultaten.

Während jedoch das Benzylamin mit Thionylchlorid direkt Benzaldehyd lieferte, bildeten sich bei den drei isomeren Tolubenzylaminen zunächst die leicht zersetzlichen Thionylverbindungen



die dann bei höherer Temperatur (130°—140°) eine braune Masse gaben, aus der mittelst Wasserdampfdestillation sich leicht die Tolubenzaldehyde gewinnen liessen:



Die nicht isolirbare Verbindung NHS oder $N_2H_2S_2$ (Nitril der Thioschwefelsäure) ergab mit Wasser thioschwefelsaures und trithionsaures Ammonium.

Das β-Phenyläthylamin:

$$C_6H_5CH_2CH_2NH_2$$

bildete eine Thionylverbindung

$$C_6H_5CH_2CH_2N:SO,$$

die keinen Aldehyd beim Erhitzen lieferte.

Diejenigen Benzylamine jedoch, bei denen in der Methylgruppe ein Wasserstoffatom durch „Methyl“ oder „Phenyl“ ersetzt war, bildeten mit Thionylchlorid erst Thionylamine, dann Ketone. So entstand aus

α-Phenyäthylamin $C_6H_4CHNH_2$ (CH$_3$)

die Verbindung: $C_6H_4CHN:SO$ (CH$_3$),

die erst nach 5stündigem Erhitzen im Rohre auf 200°

[1] Linow, Inaug.-Dissert., Rostock 1893.

eine dicke dunkle Masse gab, aus der nach Zugabe von überschüssigem Alkali Acetophenon mit Wasserdampf überging. Die Zersetzung ging nach folgender Formel vor sich:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHN:SO \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5CO \\ \quad | \\ \quad CH_3. \end{array} + NHS$$

Aus dem Benzhydrylamin (Diphenylmethylamin)

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH.NH_2 \\ \quad | \\ \quad C_6H_5 \end{array}$$

entstand die Thionylverbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHN:SO \\ \quad | \\ \quad C_6H_5 \end{array}$$

die, auf 180°—200° erhitzt, eine feste dunkelbraune Masse bildete, aus der mit Alkohol Benzophenon isolirt wurde.

Die Reaktion verlief nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CHN:SO = (C_6H_5)_2CO + NHS.$$

Durch diese Resultate hatte also A. Michaelis eine neue Methode zur Bildung von Aldehyden und Ketonen gefunden, die an die Etard'sche Reaktion erinnert und wie diese leider keine besondere Ausbeute lieferte.

Auf Anregung von Seiten des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich nun untersucht, ob nach der von ihm aufgefundenen Methode sich auch aus den 3 isomeren Xylylendiaminen

$$\begin{array}{l} \text{o.} \\ \text{m.} \\ \text{p.} \end{array} \quad C_6H_4 \begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ CH_2NH_2 \end{array}$$

Aldehyde gewinnen liessen.

Experimenteller Teil.

Thionylchlorid und die Xylylendiamine.

Thionylchlorid wirkt auf die salzsauren Salze der Diamine fast gar nicht ein.

Zur Feststellung der Reaktion wurden diese mit Thionylchlorid in Benzollösung am Rückflusskühler 10 Stunden lang gekocht, wobei sich keine Einwirkung zeigte. Nach Abdestilliren des Benzols und überschüssigen Thionylchlorids hinterblieb eine braune harzige Masse von widerwärtigem Geruch.

Auch nach dem Einschmelzen der Reagentien in Röhren und Erhitzen bis auf 130° zeigte sich nur geringe Einwirkung. Nach Abfiltriren des überschüssigen Hydrochlorats und Abdestilliren des Benzols und Thionylchlorids hinterblieb ein braunes, penetrant riechendes Harz, aus dem sich kein krystallisirbarer Körper erhalten liess. Ich musste daher bei der weiteren Untersuchung die freien Xylylendiamine verwenden. Sie zeigten mit Thionylchlorid sofort eine heftige Reaktion unter Erwärmung, wobei sich braune harzige Produkte abschieden.

Wurden die Basen mit Äther verdünnt, so zeigte sich wiederum nur ganz geringe Einwirkung, bei der ich keine zur Analyse genügenden Produkte erhielt.

Mit besserem Erfolge liess ich Thionylanilin auf die freien Basen einwirken.

m-Xylylendiamin

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NH_2 & 1. \\ CH_2NH_2 & 3. \end{matrix}$$

wurde nach den Angaben von Brömme[1] dargestellt.

26,0 m-Xylylenbromid $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2Br & 1. \\ CH_2Br & 3. \end{matrix}$ wurden mit 45,0 Phtalimidkalium[2] innig gemischt und im Rundkolben eine Stunde lang im Paraffinbade bei 200° erhitzt, bis die anfangs geschmolzene Masse zu einem festen Kuchen erstarrt war. Er wurde mit warmem Alkohol ausgezogen, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigt und das zurückgebliebene m-Xylylendiphtalimid aus Eisessig umkrystallisirt.

Letzteres wurde alsdann mit der vierfachen Menge conc. Salzsäure in Röhren eingeschmolzen und 3 Stunden lang auf 210° erhitzt.

Die mit Krystallen durchsetzte Reaktionsmasse enthielt dann Phtalsäure und das Diaminchlorhydrat, gemäss folgender Formel entstanden:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_2N \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_4 \\ CH_2N \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_4 \end{matrix} \right. + 4\,H_2O + 2\,HCl =$$

$$2\,C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ CH_2NH_2 \end{matrix} 2\,HCl.$$

Letzteres wurde durch Lösen in Wasser von der unlöslichen Phtalsäure getrennt, die Lösung eingedampft und das erhaltene Hydrochlorat aus Alkohol umkrystallisirt.

Das freie m-Xylylendiamin entstand durch Versetzen der conc. Chloridlösung mit festem Alkali. Es wurde mit viel Äther ausgezogen und ging beim Destilliren im Vacuum als farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit über.

[1] Ber. 21, 2705.

[2] Annal. 215, 183.

Thionylanilin und m-Xylylendiamin. m-Amidotoluylaldehyd.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2 & 1.\\ CHO & 3.\end{matrix}$$

Das Thionylanilin stellte ich nach der Vorschrift von A. Michaelis[1] dar.

Trocknes, feingepulvertes salzsaures Anilin wird mit der gleichen Menge Thionylchlorid und der doppelten trocknen Benzols übergossen und am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Von der gewonnenen Flüssigkeit wird das Benzol abdestillirt und das zurückbleibende Thionylanilin zweimal bei 198°—200° fraktionirt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2HCl + SOCl_2 = C_6H_5N:SO + 3\,HCl.$$

Auf das freie m-Xylylendiamin oder dessen nicht sehr verdünnte ätherische Lösung wirkt Thionylanilin sofort lebhaft unter Erwärmung und Bildung roter harziger Produkte ein.

Nachdem ich mich davon überzeugt, dass nur 1 Mol. Thionylanilin auf 1 Mol. Base einwirkte, verdünnte ich 10,0 des Diamins mit ca. 300 ccm über Natrium getrockneten und destillirten Äthers und fügte unter fortwährendem Umschütteln die gleiche Menge (1 Mol.) Thionylanilin hinzu. Es fiel sofort ein gelber, bald orangefarbener flockiger Niederschlag aus, der allmälich dichter wurde und sich zu Boden setzte.

Nach 3stündigem Stehen filtrirte ich diesen hygroskopischen Niederschlag ab und wusch ihn mehrmals mit trocknem Äther aus.

Vom Filtrate, das stark nach Ammoniak roch und auch solches enthielt, wurde der Äther abdestillirt; der Rückstand siedete bei 183° und wurde als Anilin durch

[1] Ber. 24, 745.

seine Reaktionen mit Chlorkalk und Schwefelsäure identifizirt.

Der orangefarbene Niederschlag, der ziemlich homogen aussah, wurde nach dem Trocknen im Vacuum mehrfach vollständig analysirt, gab jedoch jedesmal stark differirende Zahlen.

Beim Umschütteln mit Wasser ging ein Teil des Gemenges in Lösung, ein anderer blieb als flockige, gelblich gefärbte, amorphe Substanz zurück, die sich schon bei gelindem Erwärmen rasch harzig zusammenballte.

Die wässrige Lösung untersuchte ich zuerst. Sie wurde eingedampft, von etwas Schwefel abfiltrirt und auf Zusatz von Alkohol eine in silberweissen Blättchen krystallisirende Verbindung daraus gefällt.

Nach dem Abfiltriren, Waschen mit Alkohol und Trocknen im Vacuum wurde der Körper vollständig analysirt. Die Analysen ergaben, dass das Thiosulfat des Ausgangsproduktes

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}.H_2S_2O_3$$

vorlag.

Die Stickstoffbestimmung mit Bleichromat gab bei Anwendung von 0,1505 g Substanz 14,3 ccm Stickstoff bei 13° und 760 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{12}N_2.H_2S_2O_3$	
11,20 % N.	11,23 % N.

Die Verbrennung von 0,1470 g Substanz mittelst Bleichromats lieferte 0,0752 H_2O und 0,2064 CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
H = 5,60 %.	H = 5,68 %.
C = 38,40 %.	C = 38,28 %.

Die Schwefelbestimmung wurde durch 3stündiges Erhitzen auf 150° mit Brom und Wasser ausgeführt.

0,1405 g Substanz lieferten 0,2594 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 25,60 %.	S = 25,36 %.

Das Thiosulfat gab genau die Reaktionen der thioschwefelsauren Salze: mit Säuren-Zerfall in Schwefel und schweflige Säure, mit salpetersaurem Silber einen weissen, schnell gelb, dann schwarz werdenden Niederschlag und Entfärbung von Jodlösung.

Die Analysen differirten zuerst stark und zeigten einen höheren Schwefelgehalt. Es rührte dies von trithionsaurem m-Xylylendiamin her, das durch seine etwas geringere Löslichkeit in Wasser von dem Thiosulfat, wenn auch nur schwer, getrennt werden konnte, und sich nur in geringerer Menge bildete. Es gab beim Erhitzen mit Säuren schweflige Säure, Schwefel und Schwefelsäure. Mit salpetersaurem Silber entstand ein weisser, schnell gelb, dann schwarz sich färbender Niederschlag. Mit Baryumchlorid wurde ein in Säuren lösliches Barytsalz gefällt.

Die Schwefelbestimmung von 0,2034 g Substanz lieferte 0,4241 $BaSO_4$.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_8H_{12}N_2H_2S_3O_6$	
S = 28,09 %.	S = 28,64 %.

Die Schwefelbestimmungen wurden hier und bei allen von mir erhaltenen unten erwähnten schwefelhaltigen Verbindungen stets in der Weise vorgenommen, dass ich die abgewogene Menge in eine Porzellanschale schüttete und mit einer aus metallischem Natrium bereiteten Natronlauge zersetzte. Alsdann dampfte ich ein bis zur Verflüchtigung der Base und oxydirte mit einigen Tropfen Brom. Nach abermaligem Abdampfen zerstörte ich die Bromsalze mit Salzsäure, erhitzte, bis alles Brom verschwunden war und fällte die Schwefelsäure des gebildeten schwefelsauren Natrons mittelst Chlorbaryum. — Die

Bestimmungen waren leicht ausführbar und lieferten eben so genaue Resultate, wie das Einschmelzen und Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser oder mit Salpetersäure.

Es war also nachgewiesen, dass bei der Reaktion Ammoniak, Schwefel, Anilin und thioschwefelsaures und trithionsaures m-Xylylendiamin entstanden war. Es war nun noch zu untersuchen, woraus der in Wasser unlösliche flockige Niederschlag bestand, der einen Teil des orangefarbenen Niederschlages der Hauptreaktion ausmachte.

Er wurde durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser von den polythionsauren Salzen befreit und direkt der Analyse unterworfen. Mehrfach angestellte Analysen ergaben jedoch keine übereinstimmenden Resultate. Es war schwer, den Körper von dem anhaftenden Schwefel, der neben der Reaktion entstand (mehrere Prozent), durch Schwefelkohlenstoff zu befreien, da er sich beim Erhitzen zu einem harzigen Klumpen zusammenballte. Da er ausserdem nicht schmolz und in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel, wie: Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Toluol, Xylol etc. löslich war, so musste ich schliesslich auf die Analyse verzichten; sie ergab z. B.: C = 69,69; H = 6,35; N = 10,76 %.

Es stimmten diese Zahlen annähernd auf einen Amidotoluylaldehyd (berechnet: C = 71,11; H = 6,66; N = 10,37 %), und es gelang auch, den Körper durch seine Reaktionen und seine Derivate, als:

m-Amidotoluylaldehyd

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2 & 1.\\ CHO & 3.\end{matrix}$$

zu charakterisiren.

Er giebt sowohl die Reaktionen eines Aldehyds, als die eines Amins.

Als Amin löst er sich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren leicht auf — und zwar in Salzsäure mit

gelber Farbe — und wird mit Alkali wieder gefällt. Das Aussehen ist jedoch alsdann verändert, es bildet jetzt ein feines amorphes, beim Reiben sehr leicht elektrisch werdendes Pulver, das sich, erst schneeweiss, beim Stehen im Vacuum allmälich dunkler gelb bis braun färbt und sich nach und nach harzig zusammenzieht. Der Körper ist auch in dieser Form nur in Säuren auflöslich, ohne Schmelzpunkt und schwer verbrennbar.

Die zahlreichen Analysen, die ich mit diesem Amidoaldehyd auch in dieser reineren Form anstellte, ergaben nie übereinstimmende Resultate.

Der Kohlenstoff schwankte von dem für die Formel $C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CHO\end{matrix}$ nahezu richtigen C-Gehalt von 71,73 % (verlangt 71,11 %) bis zu ca. 79,14 %.

Der Wasserstoffgehalt nahm entsprechend ab von 6,69 bis 6,11 % (verlangt 6,66 %), der Stickstoffgehalt entsprechend zu, von 10,55 bis 11,04 % (verlangt 10,37 %).

Es scheint also, dass sich der m-Amidotoluylaldehyd beim Stehen unter Wasseraustritt nach und nach condensirt. Dafür spricht auch die Veränderung des Aussehens und die allmälich dunkler werdende Färbung der Substanz, die ganz auffällig schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgte; sodann schliesslich auch der Umstand, dass sich von allen Derivaten desselben nur eine sehr geringe Ausbeute gewinnen liess, die beim längeren Stehen des Aldehyds immer geringer wurde. Es scheint jedoch nicht ausgeschlossen zu sein, dass diese Kondensationsprodukte durch Lösen und Aufkochen mit Salzsäure wieder in den einfachen Aldehyd der Formel $C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CHO\end{matrix}$ wenigstens zum Teil verwandelt werden.

Tiemann[1], der den niederen Homologen des m-Amidotoluylaldehyds, den m-Amidobenzaldehyd von der

[1] Ber. 15, 2044.

Formel $C_6H_4\begin{matrix}NH_2 & 1.\\ CHO & 3.\end{matrix}$, darstellte (aus m-Nitrobenzaldehyd durch Sn und Eisessig-Reduktion), erhielt auch diesen nur als eine gelbe amorphe, in Säuren leicht lösliche Masse, deren Platinsalz nur annähernd auf die Formel:

$$2\left[\left(C_6H_4\begin{matrix}COH\\ NH_2\end{matrix}\right)HCl\right]PtCl_4$$ stimmte.

Auch Gabriel[1] gelang es nicht, den m-Amidobenzaldehyd rein zu erhalten. Der glasartige Körper bildete leicht Kondensationsprodukte und löste sich in Säuren auf — in Salzsäure mit vorübergehender gelber Farbe —, eine Lösung, die den m-Amidobenzaldehyd wieder als solchen enthielt und die auf die einfache Formel stimmenden Derivate ergab.

Es zeigt also der m-Amidobenzaldehyd dieselben unangenehmen Eigenschaften, wie der von mir gefundene m-Amidotoluylaldehyd. Als Amin und Aldehyd ist er jedoch sehr reaktionsfähig.

Das salzsaure Salz, welches ich durch Eindampfen der gelblichen salzsauren Lösung zu erhalten suchte, färbte sich braun und war sehr hygroskopisch, ich erhielt aus der braunen Masse keine zur Analyse genügende Substanz.

Platinchlorid erzeugte in der salzsauren Lösung einen schweren, gelben, amorphen Niederschlag, der jedoch mit reducirtem Platin vermengt war. Beim Erhitzen wurde das Salz vollständig zu Platin reducirt.

Auf Zusatz von Pikrinsäure zur essigsauren Lösung des Amins entsteht das Pikrat, das nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (wobei ein braunes Harz zurückbleibt) sich bei ca. 82° bräunt und bei 112° unter starkem Aufschäumen schmilzt.

[1] Ber. 16, 1997.

Als Aldehyd zeigt der Amidotoluylaldehyd folgende charakteristischen Reaktionen:

In essigsaurer Lösung reducirt er salpetersaures Silber schon in der Kälte beim Stehen, beim Erhitzen sofort. Fuchsinschweflige Säure wird von derselben Lösung nach einiger Zeit violett-rot gefärbt.

Mit p-Amidophenol in essigsaurer Lösung tritt Condensation ein[1]; es fällt auf Zusatz von essigsaurem Natron ein brauner amorpher Niederschlag aus, der in verdünntem Alkohol löslich ist und mit Wasser wieder ausfällt. Er schmilzt nicht.

Beim Erhitzen des Aldehyds, sowie schon beim Lösen in warmer Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure tritt ein deutlicher Geruch nach Bittermandelöl auf.

Genauer noch wurde die Verbindung durch ihr Hydrazon charakterisirt.

m-Amidotoluylaldehydhydrazon.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2 & 1\\ CH=N-NHC_6H_5 & 3\end{matrix}$$

entstand beim Versetzen der verdünnten salzsauren Aldehydlösung mit frisch bereiterer essigsaurer Phenylhydrazinlösung sofort als ein gelber voluminöser Niederschlag, der sich nach dem Aufkochen und Stehenlassen bald schwerer zu Boden setzte. Er wurde abgesogen, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er hinterblieb als ein krystallinisches, gelbes Pulver, das sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol löste und in Wasser und Chloroform unlöslich war.

Das Hydrazon schmilzt bei 253° unter starker Zersetzung. Es ist äusserst beständig, zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure nur langsam in unlösliches salzsaures Phenylhydrazin und salzsauren Amidoaldehyd und

[1] vgl. Haegele, Ber. 25, 2753.

wird auch von verdünnter Natronlauge nur schwer angegriffen.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

1. Die Verbrennung von 0,1238 g Substanz lieferte 0,3394 CO_2 und 0,0714 H_2O.

Berechnet für: $C_{14}H_{15}N_3$	Gefunden:
C = 74,66	C = 74,76
H = 6,66 %	H = 6,41 %.

2. Die Verbrennung von 0,1167 g Substanz lieferte 0,3207 CO_2 und 0,0667 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,66	C = 74,94
H = 6,66 %	H = 6,35 %.

3. Die Stickstoffbestimmung von 0,1288 g Substanz ergab: 20,2 ccm N bei 14° und 757 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,66 %	N = 18,39 %.

4. Die Stickstoffbestimmung von 0,0979 g Substanz lieferte 15,3 ccm N bei 13° und 753 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,66 %	N = 18,29 %.

Es war somit bewiesen, dass bei der Reaktion von Thionylanilin auf m-Xylylendiamin: m-Amidotoluylaldehyd, Ammoniak, Anilin, thioschwefelsaures und trithionsaures m-Xylylendiamin entstanden waren.

Für die Reaktion konnten nunmehr folgende Formeln gelten:

Zunächst bildete sich der Aldehyd und die Verbindung NHS (s. Einleitung) oder $N_2H_2S_2$.

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,NH_2\\CH_2\,NH_2\end{matrix} + 2\,C_6H_5N:SO =$$

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,NH_2\\CH\,O\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 + N_2H_2S_2;$$

letztere gab mit 2 Mol. Wasser ein Ammoniumsalz:

$$N_2H_2S_2 + 2H_2O = SO_2\begin{matrix}SNH_4\\NH_2\end{matrix}$$

(Ammoniumsalz der Amidothioschwefelsäure),

auf welches die stärkere Base, das m-Xylylendiamin, unter Abspaltung des Ammoniaks, einwirkte:

$$SO_2\begin{matrix}SNH_4\\NH_2\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix} =$$
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_3-S\\CH_2NH\end{matrix}\!\!>SO_2 + 2NH_3$$

eine Verbindung, die mit 1 Mol. Wasser thioschwefelsaures m-Xylylendiamin ergab:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_3-S\\CH_2NH\end{matrix}\!\!>SO_2 + H_2O =$$
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}H_2S_2O_3.$$

Ähnlich lässt sich der Vorgang bei Bildung der trithionsauren Verbindung veranschaulichen. Hier treten 5 Mol. NHS zusammen mit 5 Wassermolekülen.

$$N_5H_5S_5 + 5H_2O = S\!<\!\begin{matrix}SO_2ONH_4\\SO_2NH_2\end{matrix} + S_2 + 3NH_3$$

(Ammoniumsalz der Amidotrithionsäure.)

Das Diamin wirkt auf das Ammoniumsalz:

$$S\!<\!\begin{matrix}SO_2ONH_4\\SO_2NH_2\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix} =$$
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_3-OSO_2\\CH_2NH-\!\!-SO_2\end{matrix}\!\!>S,$$

und die entstandene Verbindung giebt mit 1 Mol. Wasser das trithionsaure m-Xylylendiamin:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_3-OSO_2\\CH_2NH-\!\!-SO_2\end{matrix}\!\!>S + H_2O =$$
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}.H_2S_3O_6.$$

Thionaminsäuren
(Aminsulfite).

A. Michaelis[1] fand, dass Thionylanilin und Anilin in wasserhaltigem Äther sich nach der Formel:

$$C_6H_5N:SO + C_6H_5NH_2 + H_2O = 2C_6H_5NH_2,SO_2$$

zu einem festen weissen Körper vereinigten, der mit dem von Schiff[2] zuerst dargestelltem schwefligsauren Anilin identisch war.

Er entsteht auch durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Anilin in wässriger oder ätherischer Lösung.

Ausser dieser Verbindung ist auch noch eine zweite bekannt, die aus gleichen Mol. Base und Schwefeldioxyd besteht: $C_6H_5NH_2SO_2$.

Boessneck[3] erhielt sie in schönen Krystallen durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Anilin, welches in Wasser suspendirt war. An der Luft gab sie bald 1 Mol. Schwefeldioxyd ab und ging in die erste Verbindung $2C_6H_5NH_2.SO_2$ über.

E. Fischer[4] erhielt durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydrazin zwei analoge Verbindungen $C_6H_5NH.NH_2SO_2$ und $(C_6H_5NH.NH_2)_2SO_2$. Die letztere mit einem Molekül Schwefeldioxyd auf 2 Mol. Base bildete sich aus der ersteren durch Verlust von Schwefeldioxyd beim Liegen an der Luft.

A. Michaelis stellte mit seinen Schülern[5] die Sulfite mehrerer aliphatischer und aromatischer Amine dar, die sowohl durch Zersetzung der Thionylamine mit Wasser, als durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die freien Amine entstanden. Meist bildeten sich, analog den vorher erwähnten Phenylhydrazinderivaten, zwei Verbindungen.

[1] Ber. 24, 749.
[2] Annal. 140, 125.
[3] Ber. 21, 1910.
[4] Annal. 190, 124.
[5] Annal. 274, 183 ff.

Nach Beobachtung eines grösseren experimentellen Materials ist Michaelis der Ansicht, dass die Verbindung eines Moleküls Amin mit 1 Mol. Schwefeldioxyd als Thionaminsäuren, diejenigen mit 2 Mol. Amin als Salze dieser Säuren aufzufassen sind. So z. B. beim Phenyläthylamin: $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$:

1. $C_6H_5CH_2CH_2N\begin{matrix}SO_2H\\H\end{matrix}$ Phenyläthylthionaminsäure

und

2. $C_6H_5CH_2CH_2N\begin{matrix}SO_2NH_3CH_2CH_2C_6H_5\\H\end{matrix}$

phenyläthylthionaminsaures Phenyläthylamin.

Ich stellte analoge Derivate der Xylylendiamine dar.

m-Xylylendiamin und Schwefeldioxyd.

4,0 m-Xylylendiamin wurden in ca. 200 ccm trocknen Äthers gelöst und unter Kühlung so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis letzteres nicht mehr absorbirt wurde. — Die schweflige Säure wurde aus käuflicher Natronbisulfitlösung durch Eintropfenlassen von conc. Schwefelsäure gewonnen und nach dem Waschen noch durch einen Chlorcalciumturm von etwa mitgerissener Schwefelsäure befreit.

Es schied sich beim Einleiten ein weisses Pulver ab, das sofort abgesogen und mit Äther gewaschen wurde. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei sofort angestellter Analyse die auf die m-Xylylendithionaminsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2SO_2\\CH_2NH_2SO_2\end{matrix}$$

stimmenden Zahlen:

Die Stickstoffbestimmung von 0,1652 g Substanz lieferte 15,2 ccm Stickstoff bei 13° und 759 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,61 %	N = 10,85 %.

Die Schwefelbestimmung wurde durch 4stündiges Erhitzen auf 150° mit Brom und Wasser ausgeführt.

0,2012 g Substanz lieferten 0,3511 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 24,24 %	S = 23,98 %.

Spätere Analysen ergaben einen verminderten Schwefel- und erhöhten Stickstoffgehalt. Wurde das mit Äther gewaschne Produkt durch Lösen in heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, so entwich Schwefeldioxyd, und es krystallisirte die reine

m-Xylylenmonothionaminsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}\cdot SO_2$$

in kleinen farblosen Nädelchen, die sich wie Schneeflocken zu Sternchen vereinigten, aus. Sie ist an der Luft beständig, schmilzt nicht und ist in Wasser sehr leicht löslich, in Äther und Alkohol unlöslich.

Die Schwefelbestimmung von 0,1291 Substanz lieferte 0,1533 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 16,00 %	S = 16,26 %.

Dieselben 2 Verbindungen entstanden auch beim Einwirken von Thionylanilin auf m-Xylylendiamin, wenn letzteres in gewöhnlichem, noch Wasser enthaltenden Äther gelöst war, nach der Gleichung:

$$2C_6H_5NSO + C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix} + 2H_2O =$$
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2SO_2\\CH_2NH_2SO_2\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2.$$

Condensationsprodukte der Thionaminsäuren mit Benzaldehyd.

Schiff[1] fand 1881, dass die Sulfite einiger organischer Basen (z. B. $2C_6H_5NH_2, SO_2$) mit Aldehyden ebenso reagirten, wie die Bisulfite der Alkalien (z. B. $NaHSO_3$).

[1] Annal. 140, 127; 210, 128.

So erhielt er durch Einwirkung von Benzaldehyd auf schwefligsaures Anilin eine Verbindung, der er die Formel:

$$2\,C_6H_5NH_2, 2\,C_6H_5CHO, SO_2$$

beilegte.

Michaelis[1] wies jedoch nach, dass dieser Verbindung die Formel:

$$2\,C_6H_5NH_2, C_6H_5CHO, SO_2$$

zukommt und stellte mit seinen Schülern im Anschluss an die Arbeiten über Thionylamine[2] und die daraus mit Wasser entstehenden Thionaminsäuren die Benzaldehydcondensationsprodukte mehrerer aliphatischer und aromatischer Aminsulfite (Thionaminsäuren) dar.

Auch Condensationen mit anderen aromatischen Aldehyden, wie Anis-, Zimmt- und Salicylaldehyd, wurden erhalten.

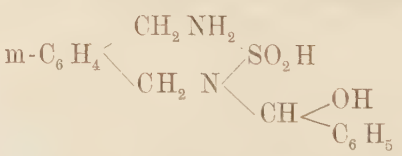
Die Reaktion verläuft beim Thionylanilin z. B. nach folgender Formel:

$$C_6H_5N{:}SO + C_6H_5NH_2 + C_6H_5CHO + H_2O =$$
$$2\,C_6H_5NH_2, C_6H_5COH, SO_2$$

beim Eintragen von Thionylanilin in eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd und Anilin.

Da ich von den Xylylendiaminen keine Thionylverbindungen erhielt, so ging ich von den oben erwähnten Thionaminsäuren aus, welche dieselbe Reaktion einer Condensation ergaben.

Benzaldehyd- m-Xylylenmonothionaminsäure.



erhielt ich durch Versetzen einer konzentrirten wässrigen Lösung von 1 Mol. m-Xylylenmonothionaminsäure mit 1 Mol. Benzaldehyd.

[1] Ber. 24, 748.

[2] Annal. 274, 182 ff.

Der Körper entsteht nach längerem Stehen als weisse, fein krystallinische Masse. Sie ist unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther und löst sich in absolutem Alkohol, beim Erwärmen unter teilweiser Zersetzung. In Wasser ist sie in der Kälte etwas löslich, beim Erwärmen tritt sofort Trübung und Zersetzung des Condensationsproduktes in Säure und Bittermandelöl auf.

Die Krystallmasse konnte also nur mit kaltem Alkohol und Äther aufgeschlämmt werden, wurde dann abgesogen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Alsdann roch sie nur noch schwach nach Bittermandelöl.

Die Analysen ergaben, dass der Körper aus gleichen Molekülen Base, Schwefeldioxyd und Benzaldehyd bestand. Er verbrannte auch mit gepulvertem Bleichromat gemischt sehr schwer. Die Substanz wurde innig damit gemengt und sehr langsam verbrannt.

0,2034 g angewandte Substanz lieferte 0,4364 CO_2 und 0,1139 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,82	C = 58,51
H = 5,88 %	H = 6,22 %.

Die Stickstoffbestimmung mit Bleichromat lieferte von 0,1195 Substanz 9,1 ccm N bei 15° und 750 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,15 %	N = 8,80 %.

Die Schwefelbestimmung durch Zersetzen der Substanz mit Natronlauge aus metallischem Natrium und darauf folgender Oxydation mit Brom lieferte von 0,191 g Substanz 0,1492 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{18}N_2O_3$	
S = 10,45 %	S = 10,70 %.

Die m-Xylylendiaminbenzaldehydmonothionaminsäure schmilzt nicht und wird, wie alle analogen Condensationsprodukte, mit Wasser, schneller durch Säuren oder Alkalien, in die Komponenten gespalten.

p-Xylylendiamin

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2 & 1.\\ CH_2NH_2 & 4.\end{matrix}$$

fand ich in der Litteratur noch nicht angegeben. Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Gabriel und Herrn cand. chem. Lustig in Berlin, für die ich noch an dieser Stelle meinen Dank sage, erhielt ich die Mitteilung, dass die Darstellung des p-Diamins bereits von ihnen ausgeführt sei. Es gelang auch mir, grössere Mengen (ca. 40 g) zu gewinnen, nachdem ich das p-Xylylenbromid

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix}$$

aus der Fabrik fertig erhielt.

25,0 dieses Bromids wurden mit 45,0 Phtalimidkalium innig gemengt und eine Stunde lang im Paraffinbade bei 200° erhitzt. Der erhaltene feste Kuchen wurde nach Zertrümmerung des Rundkolbens gepulvert, 6—8 Mal mit Wasser ausgekocht und das zurückbleibende p-Xylylendiphtalimidkalium nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Durch Einschmelzen in Röhren mit der doppelten Menge einer Mischung von gleichen Teilen koncentrirter Salzsäure und Eisessig und dreistündiges Erhitzen auf 170° erfolgte die Spaltung in Phtalsäure und p-Xylylendiaminchlorhydrat, welch' letzteres durch Ausziehen mit Wasser gewonnen wurde.

Nach dem Eindampfen der Lösung und Verjagung der Salzsäure wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, das Chlorhydrat alsdann in koncentrirter Lösung mit Kali zersetzt. Die freie Base erhielt ich nach dem Ausschütteln mit viel Äther, Abdestilliren desselben und Trocknen des Rückstandes mit Kali.

Das p-Xylylendiamin wurde schliesslich durch Fraktioniren im Vacuum als weisse Krystallmasse, die schon bei 35° schmolz, erhalten.

Thionylanilin und p-Xylylendiamin p-Amidotoluylaldehyd.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2 & 1.\\ CHO & 4.\end{matrix}$$

Die beiden Basen wirken unverdünnt energisch unter Erwärmung auf einander ein, und es entstehen rote, harzige Produkte.

Ich löste deshalb 10,0 p-Xylylendiamin in ca. 250 ccm über Natrium destillirten Äthers und setzte unter Umschütteln nach und nach die gleiche Menge Thionylanilin, gleichfalls mit trocknem Äther verdünnt, hinzu.

Wie bei der m-Verbindung wirkte auch hier nur 1 Mol. auf ein Mol. ein; auch die Reaktion verlief ganz analog. Es fiel sofort ein flockiger Niederschlag aus, der bei guter Kühlung gelblich blieb, sich jedoch bei geringer Erwärmung orangefarben bis rot färbte.

Der Niederschlag wurde nach 2stündigem Stehen abgesogen, gut mit Äther ausgewaschen und, da er sehr hygroskopisch war, sofort im Vacuum getrocknet. Das stark nach Ammoniak riechende Filtrat bestand nach dem Abdestilliren des Äthers aus Anilin, welches bei 183° überging und auch durch seine Reaktionen als solches sich erwies.

Die Hauptmenge des gelblichen Niederschlags löste sich in Wasser, zurück blieben gelbliche Flocken, die sich später als p-Amidotoluylaldehyd erwiesen.

Die wässrige Lösung wurde eingedampft, von etwas Schwefel abfiltrirt und auf Zusatz von Alkohol zuerst farblose Blättchen gefällt, die sich als p-Xylylendiaminthiosulfat ergaben. Sie entfärbten Jodlösung, gaben mit Silbernitrat einen weissen, sich bald schwärzenden Niederschlag und zeigten beim Erhitzen mit Salzsäure freies Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel.

Aus der Lösung der Polysulfite fällte ich stets zuerst mit wenig Alkohol, wodurch ich fast reines Thiosulfat, welches in grösserer Menge entsteht, erhielt. Dann, bei

Zusatz von weiterem Alkohol und Äther, wurde ein Gemenge von mono- und trithionsaurem Salz gefällt. Durch die etwas schwerere Löslichkeit in Wasser (das Thiosulfat ist sehr leicht löslich) gelang es, das trithionsaure Salz rein zu erhalten, es krysallisirt in kleinen Nadeln, reducirt Silberlösung und giebt, mit Salzsäure erhitzt, Schwefeldioxyd, Schwefel und Schwefelsäure. Die Salze sind an der Luft ziemlich beständig und zeigen keinen Schmelzpunkt. Sie wurden mit Salzsäure eingedampft und wieder zur Darstellung des freien p-Xylylendiamins benutzt.

Die durch sorgfältiges Auswaschen mit viel kaltem Wasser von den polythionsauren Salzen befreiten gelblichen Flocken glichen in jeder Weise dem m-Amidotoluylaldehyd, dem Reaktionsprodukt von m-Xylylendiamin und Thionylanilin, und wurden als p-Amidotoluylaldehyd

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2 & 1.\\ CHO & 4\end{matrix}$$

erkannt.

Er löst sich in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel, wie Äther, Alkohol, Wasser, Aceton, Benzol, Chloroform, Xylol, Toluol etc. nur ein wenig auf; leicht dagegen in verdünnter Essigsäure und Mineralsäuren bei geringem Erwärmen. Salze wurden nicht daraus erhalten.

Aus der gelblich gefärbten salzsauren Lösung wurde mit Ammoniak unter Abkühlung der Amidoaldehyd wieder als weisses Pulver gefällt.

Eine sofort angestellte Analyse dieser Fällung ergab die richtigen Zahlen:

0,1163 g Substanz verbrannt lieferten 0,3045 CO_2 und 0,0700 H_2O.

Berechnet auf: $C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CHO\end{matrix}$	Gefunden:
C = 71,11	C = 71,39
H = 6,66 %	H = 6,69 %.

Die Stickstoffbestimmung von 0,1219 Substanz gab 11,0 ccm Stickstoff bei 15° und 767 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,37 %	N = 10,66 %.

Der Körper verbrannte sehr schwer beim langen Glühen im Sauerstoffstrome. Mehrere später mit demselben Körper angestellte Analysen lieferten stets andere Zahlen. Wie der m-Amidotoluylaldehyd, nahm auch die p-Verbindung eine dunklere Färbung beim Liegen an, und das anfangs weisse Pulver ballte sich glasig zusammen. Es schmilzt nicht, ist auch in dieser Form vollkommen in Lösungsmitteln (ausser Säuren) unlöslich und wird schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade bald braun und glasig.

Es treten also auch hier bei der p-Verbindung Condensationen unter Wasseraustritt auf, wie denn auch die Analysen eines nicht frisch dargestellten p-Amidotoluylaldehyds einen erhöhten Kohlenstoff und verminderten Wasserstoffgehalt ergaben.

Was den niederen Homologen dieses Aldehyds, den p-Amidobenzaldehyd anbetrifft, so gelang es Gabriel[1] nicht, ihn rein zu erhalten. Er unterschied dabei zwei Modifikationen, von denen die eine in Wasser löslich war und bei 69,5°—71,5° schmolz, während die andere, die sich bald aus der ersteren bildete, nicht mehr bei 100° schmolz und in Wasser vollkommen unlöslich war. Letztere wurde scheinbar durch Salzsäure in die erstere regenerirt, da die Derivate des p-Amidobenzaldehyds, aus der salzsauren Lösung gewonnen, gut stimmende Analysen gaben. Dargestellt wurde der p-Amidobenzaldehyd von Gabriel und Herzberg aus p-Amidobenzaldoxim

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2 & 1.\\ CH:NOH & 4.\end{matrix}$$

[1] Ber. 16, 2002.

letzteres aus p Nitrobenzaldoxim durch Reduktion mit Schwefelammonium.

Der p-Amidotoluylaldehyd löst sich also leicht in verdünnten Säuren (in Salzsäure mit gelber Farbe), doch gelang es nicht, analysenreine Salze daraus zu gewinnen; mit Alkalien wird der Aldehyd wieder ausgefällt.

Pikrinsäure fällt aus der verdünnten essigsauren Lösung ein harziges Pikrat, das sich in verdünntem Alkohol löst und in Wasser unlöslich ist.

Mit Essigsäureanhydrid löst sich ein Teil beim Kochen und wird durch Eingiessen der Lösung in Wasser als Acetylderivat gefällt; es ist in verdünntem Alkohol löslich. Platinchlorid fällt aus salzsaurer Lösung ein gelbes Platindoppelsalz, welches bald mit metallischem Platin vermengt ist.

Als Aldehyd giebt der p-Amidotoluylaldehyd die charakteristischen Reaktionen dieser Verbindungen: In essigsaurer Lösung wird salpetersaures Silber reducirt, in der Kälte langsam, schneller beim Kochen, weniger jedoch als durch den m-Amidotoluylaldehyd. Fuchsinschweflige Säure wird durch die verdünnte essigsaure Lösung intensiv rotviolett gefärbt.

Beim Erhitzen tritt erst ziemlich spät Verkohlung ein, dabei der charakteristische Benzaldehydgeruch, der noch deutlicher mit koncentrirter Schwefelsäure auftritt. Das Hydrazon diente zur genauen Ermittlung der Konstitution der Verbindung.

p-Amidotoluylaldehydhydrazon.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2 & 1.\\ CH:N.NHC_6H_5 & 4.\end{matrix}$$

entsteht auf Zusatz einer frisch bereiteten essigsauren Phenylhydrazinlösung zur verdünnten salzsauren Lösung des Amidotoluylaldehyds als hellgelbes Pulver, das sich nach dem Aufkochen und Stehenlassen schwer zu Boden setzt. Es war schwer filtrirbar, wurde mit verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die erhaltenen goldfarbigen Blättchen lösen sich leicht in Äther und Alkohol, schwerer schon in Benzol, sehr schwer in Wasser. Sie schmelzen oberhalb 275° unter Zersetzung und sind sehr beständig, selbst gegen concentrirte Salzsäure und verdünnte Natronlauge.

1. Die Verbrennung von 0,1167 g Substanz mit Bleichromat lieferte 0,3204 CO_2 und 0,0664 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,66	C = 74,86
H = 6,66 %.	H = 6,32 %.

2. Eine weitere Verbrennung von 0,1678 g Substanz lieferte 0,4544 CO_2 und 0,1018 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,66	C = 74,28
H = 6,66 %.	H = 6,74 %.

3. Die Stickstoffbestimmung von 0,1329 g Substanz gab 21,0 ccm N bei 13° und 753 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
18,66 % N.	18,50 %.

4. Eine zweite von 0,1431 g Substanz lieferte 22,9 ccm Stickstoff bei 15° und 770 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
18,66 % N.	18,99 %.

Der Vorgang der ganzen Reaktion von Thionylanilin auf p-Xylylendiamin lässt sich analog der m-Verbindung durch folgende Gleichungen ausdrücken:

Zunächst bildete sich der p-Aldehyd und als Nebenprodukt die unbekannte Verbindung NHS oder $N_2H_2S_2$ (s. Einleitung) nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix} + 2\,C_6H_5N:SO =$$

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CHO\end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2 + N_2H_2S_2$$

letztere Verbindung gab mit 2 Mol. Wasser ein Ammoniumsalz der Formel $SO_2<\begin{matrix}SNH_4\\NH_2\end{matrix}$ (Ammoniumsalz der Amido-

thioschwefelsäure), welches von dem p-Xylylendiamin als stärkere Base zersetzt wurde:

$$SO_2<\begin{matrix}SNH_4\\NH_2\end{matrix}+C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}=$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_3-S\\|\\CH_2NH-SO_2\end{matrix}+2NH_3$$

eine Verbindung, die mit 1 Mol. Wasser p-Xylylendiaminthiosulfat gab:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_3-S\\|\\CH_2NH-SO_2\end{matrix}+H_2O=$$

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}\right)H_2S_2O_3.$$

Das trithionsaure Salz entstand dann auf folgende Weise:

$$5NHS+5H_2O=S<\begin{matrix}SO_2ONH_4\\SO_2NH_2\end{matrix}+S_2+3NH_3.$$

Letzteres Ammoniumsalz (der Amidotrithioschwefelsäure) wurde unter Abspaltung des schwächeren Ammoniaks durch freies Diamin zersetzt:

$$S<\begin{matrix}SO_2ONH_4\\SO_2NH_2\end{matrix}+C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}=$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_3-OSO_2\\CH_2NH-SO_2\end{matrix}>S$$

eine Verbindung, die mit 1 Mol. Wasser das trithionsaure p-Xylylendiamin lieferte:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_3-OSO_2\\CH_2NH-SO_2\end{matrix}>S+H_2O=$$

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}\right)H_2S_3O_6.$$

p-Xylylendiamin und Schwefeldioxyd.

4,0 der freien Base wurden analog der m-Verbindung in circa 200 ccm trockenen Äthers gelöst und unter Abkühlung Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet.

Der sogleich ausfallende Niederschlag wurde mit Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet. Im Gegensatz zur m- und o-Xylylendithionaminsäure ist die p-Verbindung sehr leicht zersetzlich und verliert schon beim Stehen im Vacuum 1 Mol. Schwefeldioxyd und geht in die

p-Xylylenmonothionaminsäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ CH_2NH_2SO_2 \end{matrix}$$

über, die die Eigenschaften der m-Verbindung teilt. Sie wurde mit Wasser aufgekocht und zweimal mit Alkohol gefällt. Sie bildete alsdann ein krystallinisches weisses Pulver ohne Schmelzpunkt, in Wasser sehr leicht, in Äther unlöslich.

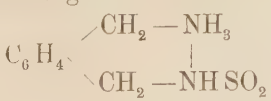
Die Schwefelbestimmung von 0,1139 g Substanz lieferte 0,1329 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 16,00 %.	S = 16,03 %.

Wahrscheinlich findet in der Verbindung

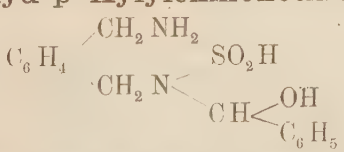
$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ CH_2NHSO_2H \end{matrix}$$

ein Ausgleich der Amingruppe mit der Säuregruppe unter Ringschliessung statt, so dass der Stickstoff fünfwertig wird und der Verbindung die Formel:



zukommt.

Benzaldehyd-p-Xylylenmonothionaminsäure



entstand nach zweitägigem Stehen einer wässrigen koncentrirten Thionaminsäurelösung mit der molekularen Menge Benzaldehyd als fester, fein krystallinischer,

weisser Kuchen, der, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet, den auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_3$ stimmenden Schwefelgehalt ergab.

Angewandte Menge: 0,1222.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,45 %	$BaSO_4$ = 0,0920
	S = 10,34 %.

Die Verbindung ist in Alkohol und Äther unlöslich, schmilzt nicht und wird von Wasser schwerer als die analoge m-Verbindung angegriffen.

o-Xylylendiamin

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2 & 1.\\ CH_2NH_2 & 2.\end{matrix}$$

wurde nach den Vorschriften von Strassmann[1] dargestellt. 20,0 Ortho-Xylylenbromid wurden mit 40,0 Phtalimidkalium innig vermischt und auf dem Ölbade 1 Stunde bei 200° erhitzt. Der erhaltene Kuchen wurde gepulvert, durch Auskochen mit Wasser gereinigt und aus Eisessig umkrystallisirt. Die erhaltene Diphtalimidverbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4\\ CH_2N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4\end{matrix}$$

spaltete sich durch dreistündiges Erhitzen auf 200° mit der 4fachen Menge Salzsäure in o-Xylylendiaminchlorhydrat und Phtalsäure.

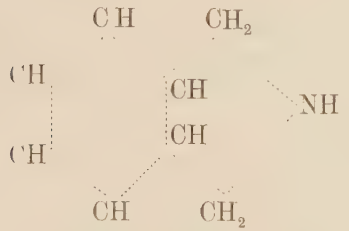
Ersteres wurde durch Ausziehen mit Wasser und Verdampfen der Lösung grüngelb gefärbt gewonnen und aus verdünntem Alkohol in weissen Krystallen erhalten.

Das freie o-Xylylendiamin entstand durch Zersetzen der koncentrirten Chlorhydratlösung mit festem Kali.

[1] Ber. 21, 579.

Ausäthern und Fraktioniren im Vacuum und bildete eine schwach nach Ammoniak riechende, erst wasserhelle, dann allmälich gelblich und rot werdende ölige Flüssigkeit.

Thionylanilin und o-Xylylendiamin. Dihydroisoindol.



Unverdünnt wirken die beiden Körper unter Erwärmung und Bildung schwarzer, harziger Produkte sehr heftig auf einander ein.

Nachdem ich mich davon überzeugt, dass nur 1 Molekül Thionylanilin auf 1 Molekül Diamin einwirkte, verdünnte ich 10,0 o-Xylylendiamin mit ca. 250 ccm trocknen Äthers und setzte langsam unter Umschütteln und Abkühlen die gleiche Menge Thionylanilin hinzu. Es fällt, wie bei der m- und p-Verbindung, sofort ein gelber Niederschlag aus, der sich bald zu Boden setzt.

Nach einigem Stehen wurde der Äther von dem Niederschlag abgesogen, gut mit trocknem Äther nachgewaschen und der erhaltene Körper ins Vacuum gebracht. An der Luft wurde er bald schwärzlich und schmierig. Ebenso nahm auch der Äther des Filtrats nach dem Absaugen zuerst eine rote, dann eine intensiv dunkelgrüne Färbung an.

Im Gegensatz zum Reaktionsprodukt der m- und p-Verbindung war der Niederschlag in Wasser vollkommen löslich, bis auf wenig schwarzes, kohleähnliches Pulver und bestand nur aus schwefelhaltigen Salzen des Ausgangsproduktes und zwar in ziemlich bedeutender Menge. In

der Hauptsache entstand trithionsaures und schwefelsaures o-Xylylendiamin.

Aus der ziemlich koncentrirten wässrigen Lösung wurde durch vorsichtiges Übereinanderschichten von Alkohol und Äther über die Lösung das trithionsaure o-Xylylendiamin in centimeterlangen, feinen Nadeln rein erhalten.

Die Schwefelbestimmung des Körpers, der die charakteristischen Reaktionen der trithionsauren Salze zeigte, lieferte die für die Formel:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}\right)H_2S_3O_6$$

stimmenden Zahlen.

0,1644 g Substanz gaben 0,3472 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 29,09 %	S = 29,02 %

Die von der trithionsauren Verbindung befreite Lösung enthielt noch schwefelsaures Salz und gab mit Baryumchlorid direkt einen in Säuren unlöslichen Niederschlag.

Nachdem es also nicht gelungen war, in dem Niederschlage, ähnlich wie bei der p- und m-Verbindung, einen Aldehyd aufzufinden, wurde ein Teil des ätherischen dunkelgrünen Filtrats mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung behandelt, jedoch kein Hydrazon erhalten.

Von einem andern Teile der stark nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit wurde der Äther abdestillirt. Es hinterblieb ein schwarzer harziger Kuchen; beim weiteren Erhitzen ging daraus Anilin über, zuletzt eine geringe Menge von einem höher siedenden, eigenartig nach Indol riechenden Körper, der sich in Säuren löste, mit Alkalien wieder ölig ausgeschieden wurde und mit Wasserdämpfen flüchtig war.

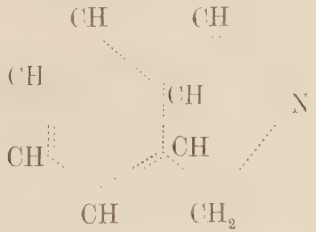
Es wurde deshalb jetzt von der ganzen ätherischen Lösung der Äther abdestillirt, alkalisch gemacht und in die nun schwarze, kohlige Masse ein kräftiger Strom von

Wasserdampf geleitet. Alsbald destillirte eine ziemliche Menge von einem gelblichen, auf der Flüssigkeit schwimmenden Öle über, das sich in viel Wasser wieder auflöste.

Es wurde mit Äther ausgezogen, der Äther abdestillirt und der Rückstand mit Kali getrocknet. Er bestand im Wesentlichen aus Anilin, dem nur wenig des indolartigen Körpers beigemischt war. In dem Destillationskolben blieb ein schwarzes Pulver und ein schwarzes Harz, das sich fest zusammenballte, zurück. Hieraus gelang es nicht, einen krystallisirten Körper zu erhalten. Ich versuchte nun auf verschiedene Weise, den Körper von Anilin zu befreien. Zum Trennen durch Fraktioniren waren die Mengen zu gering, ebenso zum Trennen des schwer löslichen Anilinsulfats vom Sulfat des zu charakterisirenden Körpers, welches allerdings leichter löslich war.

Ich versuchte auch, durch Überführung des Anilins in Acetanilid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Abscheiden desselben durch seine Unlöslichkeit in Wasser die fragliche Base vom Anilin zu trennen, ohne zu einem Resultat zu kommen.

Da ich die Base für ein Isoindol von der Constitution



hielt, so konnte salpetrige Säure nicht einwirken, und ich versuchte deshalb, das Anilin durch Diazotiren zu zerstören und gab zur salzsauren Lösung der beiden Basen salpetrigsaures Natron im Überschuss, berechnet auf die durch Zersetzung des angewandten Thionylanilins überhaupt entstanden gedachte Menge Anilin. Nach dem Aufkochen destillirte ich mit Wasserdampf über. Im Destillat fand sich jedoch der Körper nicht mehr un-

zersetzt vor, sondern ein anisähnlich riechendes Öl, das sich in viel Wasser löste. Dasselbe wurde mit Äther entzogen und gab nach dem Abdestilliren des Äthers eine zähe braune Masse, die bei 94° schmolz. Durch die Liebermann'sche Reaktion wurde ein Nitrosamin nachgewiesen und durch Reduciren mit Zinn und Salzsäure die Base in Spuren regenerirt. Dieselbe war also als sekundäres Amin erkannt. Hiernach stellte ich nun aus 20,0 o-Xylylendiamin weitere Mengen der nur in sehr geringer Ausbeute entstehenden Base dar. Das wie oben beschrieben gewonnene Wasserdampfdestillat mit dem Gemenge von Anilin und der sekundären Base wurde mehrmals mit Äther ausgezogen und nach dem Ausäthern mit Salzsäure eingedampft, um die noch darin enthaltenen Mengen von der Base zu gewinnen. Die zurückbleibenden Chloride wurden wiederum mit Natronlauge zersetzt und ausgeäthert.

Von den beiden vereinigten Ätherauszügen wurde der Äther abdestillirt, der Rückstand mit festem Kali getrocknet, und im Vacuum die letzten Mengen des noch anhängenden Äthers verdunstet. Hierbei schied sich allmälich aus dem Anilin ein fester Körper aus, der sich als kohlensaures Salz der Base erwies. Letztere zog also Kohlensäure aus der Luft an und wurde daraufhin durch Einleiten von getrockneter Kohlensäure in das Gemenge mit Anilin fast quantitativ gefällt. Das Karbonat wurde mit trocknem Äther gewaschen und schmolz dann konstant bei 110°. Es reagirt mit Lakmus noch stark alkalisch. Leider erhielt ich nur 0,5 g des Karbonats aus 20 g Diamin; die grossen Verluste erklären sich aus der Bildung der Polysulfite und der harzigen Rückstände bei der Wasserdampfdestillation.

Ich hielt den Körper nunmehr für das von Gabriel[1]

[1] Ber. 25, 526, 2213.

aus Xylylendiaminchlorhydrat durch schnelles Erhitzen auf freiem Feuer gewonnene Dihydroisoindol

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH.$$

Bei der geringen Menge, die mir zu Gebote stand, war es mir nicht möglich, den Siedepunkt der freien Base genau zu bestimmen. Das kohlensaure Salz schmolz konstant bei 110°. Ich führte es in das Chlorhydrat über, und zwar, um es quantitativ zu erhalten, in folgender Weise: 0,2 g löste ich durch wiederholtes Umschütteln in 100 ccm trocknen Äthers und leitete einen Strom gasförmiger Salzsäure ein, den ich durch Eintropfen von konc. H_2SO_4 in koncentrirte Salzsäure gewann und durch Waschen mit Schwefelsäure und Chlorcalcium trocknete. Das Chlorid fiel alsbald als weisses Pulver aus, wurde abgesogen und durch Waschen mit viel trocknem Äther von anhängender Salzsäure befreit. Im Vacuum über Kali getrocknet, bildete es ein weisses, sich bald dunkler färbendes Pulver. Den Schmelzpunkt fand ich nicht ganz so hoch wie Gabriel (245°), doch war er überhaupt schwer zu bestimmen, da sich das Salz schon bei 135° theilweise zu verändern begann.

Eine Chlorbestimmung mit salpetersaurem Silber gab bei 0,1420 angewandter Substanz 0,1336 Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH.HCl$	
Cl = 22,83 %.	Cl = 23,23 %.

Das Pikrat schmolz bei 185°, zersetzte sich jedoch schon bei 174° unter Aufschäumen.

Genauer noch wurde das gebildete Dihydroisoindol durch das schon oben erwähnte, beim Erwärmen anisartig riechende Nitrosamin charakterisirt. Das Karbonat wurde mit etwas Salzsäure, essigsaurem Natron und salpetrigsaurem Natron versetzt. Es fielen nach einiger Zeit lange, feine, farblose Nadeln aus, die genau den

Schmelzpunkt 96° des von Gabriel angegebenen Nitrosamins des Dihydroisoindols zeigten (Gabriel 95°—97°).

Die Liebermann'sche Nitrosoreaktion zeigt dieselbe sehr deutlich, auch bei Anwendung der geringsten Mengen, etwa von der Grösse eines Stecknadelknopfes.

War das angewandte Chlorid nicht rein gewesen, so entstand zuerst eine braune, zähe Masse, aus der sich das Nitrosamin beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nach tagelangem Stehen in dunkelgefärbten Nadeln erhalten liess.

o-Xylylendiamin hatte also mit Thionylanilin folgende Produkte ergeben: Dihydroisoindol, Anilin, schwefelsaures und trithionsaures o-Xylylendiamin, Ammoniak und Schwefel.

Die Reaktion geht folgendermassen vor sich:

Zunächst entsteht Dihydroisoindol, Anilin und HNSO

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix} + C_6H_5N:SO$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!NH + C_6H_5NH_2 + HNSO.$$

2 Moleküle HNSO geben mit 2 Molekülen H_2O saures Ammoniumsulfat und die Verbindung NHS

$$2\ HNSO + 2\,H_2O = \begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\!>\!SO_4 + NHS$$

$\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\!>\!SO_4$ setzt sich mit o-Xylylendiamin um.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\!>\!SO_4$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}H_2SO_4 + NH_3.$$

Aus NHS erfolgt dann die Bildungsweise des o-trithionsauren Salzes, analog der betreffenden m- und p-Salze:

$$5\ NHS + 5\,H_2O = S\!<\!\begin{matrix}SO_2ONH_4\\SO_2NH_2\end{matrix} + S_2 + 3\,NH_3.$$

$$S\!<\!\begin{matrix}SO_2ONH_4\\SO_2NH_2\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_3-OSO_2\\CH_2NH\ \ -\ \ SO_2\end{matrix}\!>\!S.$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_3-OSO_2\\CH_2NH\ -\ SO_2\end{matrix}+H_2O$$

$$=C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix}\cdot H_2S_3O_6.$$

Durch die gütige Vermittlung des Herrn Professor Michaelis erhielt ich von Herrn Professor Gabriel eine Probe des von ihm zuerst aus o-Xylylendiaminchlorhydrat durch Erhitzen dargestellten Dihydroisoindols (Xylylenimin)[1] in Form einiger Krystalle des salzsauren Salzes.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Gabriel in Berlin dafür meinen ergebensten Dank zu sagen.

Die rein weissen Krystalle schmolzen bei 255°. Sie wurden in Wasser gelöst, mit Alkali zersetzt und das freie Dihydroisoindol mit Äther ausgezogen. Beim Verdampfen des Äthers im evakuirten Exsikkator hinterblieb das kohlensaure Salz in kleinen Nädelchen. Es reagirte, wie das von mir gefundene Karbonat, noch alkalisch und schmolz ebenfalls bei 110°.

o-Xylylendiamin und Schwefeldioxyd.

4,0 g der freien Base wurden mit ca. 200 ccm trocknen Äthers verdünnt und unter Abkühlung Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Sofort schied sich ein weisses krystallinisches Pulver aus, welches mit Äther gewaschen und dann getrocknet wurde. Es wurde bald gelb und schmutzig grün. Beim Lösen in kaltem Wasser blieb grünes Harz zurück, die Lösung selbst war gelblich und wurde aus ihr mit Alkohol und Äther allmälich eine in gelblichen Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten, die nicht schmolz und in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Äther unlöslich war.

---

[1] Ber. 25, 526, 2213.

Die Analyse ergab reine

o-Xylylendithionaminsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2SO_2\\CH_2NH_2SO_2\end{matrix}.$$

Eine Verbrennung von 0,2344 g Substanz ergab 0,3132 CO_2 und 0,1035 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 36,36 %.	C = 36,44 %.
H = 4,55 %.	H = 4,90 %.

Eine Schwefelbestimmung lieferte von 0,4075 Substanz 0,7091 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 24,24 %.	S = 23,91 %.

Um die

o-Xylylenmonothionaminsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2 & 1.\\CH_2N<H & \\ SO_2H & 2.\end{matrix}$$

zu gewinnen, wurde das schmutziggrüne, krystallinische Pulver mit Tierkohle aufgekocht wobei Schwefeldioxyd entweicht, abfiltrirt und mit Alkohol und Äther gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich analysenreine Substanz in feinen weissen Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol und Äther unlöslich waren; sie schmolzen nicht.

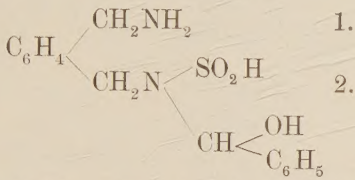
Schwefelanalyse:

Angewandte Substanz 0,4190 g.

Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,4902 g.

Berechnet:	Gefunden:
S = 16,00 %.	S = 16,07 %.

Benzaldehyd-o-Xylylenmonothionaminsäure.



1.

2.

bildete sich nach Versetzen der koncentrirten Thionaminsäurelösung mit der molekularen Menge Benzaldehyd nach öfterem Umschütteln und Stehenlassen als krystallinischer Kuchen.

Sie war in Äther und Alkohol unlöslich und wurde beim Kochen mit Alkohol oder Wasser zersetzt, jedoch langsamer, als die analoge m-Verbindung. Mit viel Äther aufgeschlämmt, wurde sie abgesogen, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Sie schmolz nicht.

Schwefelanalyse:

Angewandte Menge: 0,1196 g,

Gefunden: $BaSO_4$: 0,0925 g.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{15}H_{18}N_2O_3$	
S = 10,45 %.	S = 10,62 %.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis sage ich auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung mit Rat und That meinen herzlichsten Dank.